

## **JP10057786**

Publication Title:

**MICROPOROUS MEMBRANE AND ITS PRODUCTION**

Abstract:

Abstract of JP 10057786

(A) Translate this text **PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a flexible microporous membrane suitable for use as a separating membrane by sticking a microporous body consisting of PVC and a crosslinked vinyl polymer to a substrate and specifying the average pore diameter and porosity of the resultant membrane and the specific surface area of all pores. **SOLUTION:** A microporous body consisting of PVC and a crosslinked vinyl polymer is stuck to a cloth or netlike substrate to obtain the objective microporous membrane. Since the microporous body has a network structure with through holes, as a result, the microporous membrane has 0.01-0.1 $\mu$  average pore diameter, 10-30% porosity, 20-50m<sup>2</sup>/g specific surface area of all pores and a satisfactory microporous state. Nylon, polyester, polyolefin or PVC may be used as the material of the substrate but PVC is especially preferable.; The thickness of the substrate is not especially limited but is preferably about 50-500 $\mu$  m.

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-57786

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/30 69/02			B 0 1 D 71/30 69/02	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-222671	(71)出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)8月23日	(72)発明者	水谷 幸雄 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72)発明者	名郷 訓也 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72)発明者	平山 浩喜 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54)【発明の名称】 微多孔性膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】空隙率、平均細孔径が小さく、全細孔比表面積が大きい分離性能が優れた微多孔性膜であり、液／液分離、液／固分離、気／液分離等に極めて好適な材料を提供すること。

【解決手段】a) ビニル単量体、架橋剤及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物

100重量部

b) ポリ塩化ビニル粉末 10  
～100重量部

c) ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒  
5～70重量部

からなるペースト混合物を布状または網状基材に付着させた後加熱重合し、次いで膜中に残存する溶媒を抽出除去して得た微多孔性膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる微多孔体が付着されてなる

微多孔性膜であり、平均細孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、空隙率が $10 \sim 30\%$ であり、全細孔比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ である微多孔性膜。

【請求項2】a) ビニル単量体、架橋剤及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物

100重量部

b) ポリ塩化ビニル粉末

10～100重量部

c) ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒

5～70重量部

からなるペースト混合物を布状または網状基材に付着させた後加熱重合し、次いで膜中に残存する溶媒を抽出除去することを特徴とする請求項1記載の微多孔性膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微多孔性膜、詳しくは布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる樹脂組成物が付着されてなる微多孔性膜、及びその製造方法に関する。利用分野としては、近年とみに注目されている種々の分離技術において使用される、分離作用を有する微多孔性膜としての利用が考えられる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、多孔性重合体を得る方法の一つとして、例えば、スチレンとジビニルベンゼンを懸濁重合せしめる場合に、該単量体と相溶しこれらの重合体を溶解せしめない溶媒を適量存在させる方法が知られている。かかる溶媒としては、ブチルアルコールやオクタンなどが具体的に用いられている。この方法によれば、いわゆるマクロレティキュラー構造を有する粒状架橋ポリスチレンが得られ、このものは広く実用されている。

【0003】また、この方法を多孔性イオン交換膜のベース膜の製造に利用する目的で、上述のようにスチレン-ジビニルベンゼンを主体とする単量体混合液に、前記溶媒としてモ-アミルアルコールを添加し、さらに膜としての柔軟性を保持するため、および増粘剤としてポリブタジエンを溶解した単量体混合液をポリ塩化ビニル製布に塗布し、単量体を加熱重合せしめることにより多孔性の高分子膜を製造した例が知られている [K.Kusumoto, H.Ihara, Y.Mizutani, J.Appl.Polym.Sci., 20, 3207 (1976)]。しかし、この方法で得られた膜は柔軟性に乏しく実用的なものではなかった。

本発明において、こうした微多孔性膜は、以下の方法により得ることができる。即ち、a) ビニル単量体、架橋剤及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物

100重量部

b) ポリ塩化ビニル粉末

10～100重量部

c) ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒

5～70重量部

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、種々の分離技術において、分離膜として微多孔性膜が利用されている。こうした背景にあって、本発明は、微細で良好な細孔性状を有する実用的な微多孔性膜を、さらに提案することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記微多孔性膜に要求される性質を満たし、かつ、実用的で新規な微多孔性膜を見出だすために種々検討を重ねた。その結果、ビニル単量体、架橋剤とを、ポリ塩化ビニルと混合した状態で、ポリプロピレングリコールを含む溶媒の存在下に重合させることにより、微細で良好な細孔性状を有する新規な微多孔性膜が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち、本発明は、布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる微多孔体が付着されてなる微多孔性膜であり、平均細孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、空隙率が $10 \sim 30\%$ であり、全細孔比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ である微多孔性膜である。

【0007】かかる微多孔性膜は、布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる微多孔体が付着されてなる。この微多孔体は、連通孔からなる網状構造を有しており、その結果、本発明の微多孔性膜は、平均細孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、空隙率が $10 \sim 30\%$ であり、全細孔比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、微細で良好な細孔性状を有している。また、ポリ塩化ビニルを構成樹脂成分として含むため実用的な柔軟性を有している。なお、本発明において上記細孔に関する物性値は、それぞれ水銀圧入式ポロシメーター法により測定した値をいう。

## 【0008】

からなるペースト混合物を布状基材に付着させた後加熱重合し、次いで膜中に残存する溶媒を抽出除去する方法である。

【0009】上記方法において、ビニル単量体はラジカル重合可能な、公知のものが何ら制限なく使用される。重合温度で液状のものが好ましい。例えば、スチレン、クロロメチルスチレン、ビニルピリジン類、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、ビニルピロリドン、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、等々が好適である。

【0010】架橋剤としては、特に制限されるものではないが、ジビニル化合物、トリビニル化合物が使用できる。ジビニルベンゼンが最も普通であるが、1, 2ビス(p-ビニルフェニル)エタン、等々も使用できる。

【0011】ラジカル重合開始剤としては、油性であればよく、公知のものが特に制限されることなく使用される。具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどが例示できる。

【0012】本発明において、これらビニル単量体、架橋剤、及びラジカル重合開始剤の使用量は、特に制限されるものではないが、一般には、ビニル単量20~80重量%、架橋剤5~50重量%、及びラジカル重合開始剤0.2~10重量%であるのが好適である。より好ましくはビニル単量40~60重量%、架橋剤10~40重量%、及びラジカル重合開始剤0.5~5重量%であるのが好適である。

【0013】また、本発明において、ポリ塩化ビニル粉末は、特に制限されるものではなく、塩化ビニルの単重合体の他、該少量の他の共重合可能な他の単量体との共重合体の粉末であっても良い。ペースト用である平均粒子径が5~20 $\mu$ mの粉末を使用するのが好ましい。

【0014】ここで、ポリ塩化ビニル粉末の使用量は、上記ビニル単量体、架橋剤、及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物100重量部に対して10~100重量部、好ましくは15~50重量部である。この使用量が10重量部より少ないと得られる微多孔性膜が脆くなり、使用量が100重量部より多いと得られる微多孔性膜の空隙率が低く実用上使用できない。

【0015】次に、本発明において、上記各成分は、ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒と共に混合され、ペースト混合物とされる。ここで、ポリプロピレングリコールは、特に制限されるものではないが、好ましくは重合度500~4000で液状のものが使用しやすい。かかるポリプロピレングリコールは、前記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒となり得、本発明では、該ポリプロピレングリコールをかか性状の溶媒として使用することにより、ペースト混

合物の相分離が抑えられ、良好な微多孔性状の膜が得られる。

【0016】また、本発明において上記溶媒は、このポリプロピレングリコールのみを単独で使用しても良いが、このものが少なくとも10重量%以上、好ましくは30重量%以上含有されていれば、前記性状、即ち、ビニル単量体及び架橋剤と任意の割合で相溶しうる他の溶媒が併用されていても良い。ポリプロピレングリコールの使用量が10重量%より少ない場合、ペースト混合物の相分離が激しくなり、良好な性状の微多孔性膜が得られなくなる。ここで、他の溶媒としては、具体的には、tert-アミルアルコール、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサン、ケロシン等が挙げられる。

【0017】本発明において、上記溶媒の使用量は、上記ビニル単量体、架橋剤、ラジカル重合開始剤及びポリ塩化ビニル粉末からなる重合性組成物100重量部に対して5~70重量部、好ましくは20~65重量部である。この使用量が5重量部より少ないと得られる微多孔性膜の空隙率が低くなり、70重量部より多いと得られる微多孔性膜が脆く実用上使用できない。

【0018】なお、本発明において、ペースト混合物には、他にフタル酸ジオクチルなどの可塑剤を添加することもできる。

【0019】本発明において、以上の各成分からなるペースト混合物は、どのような配合順序で混合して得ても良い。例えば、ビニル単量体、架橋剤、ラジカル重合開始剤、及び前記溶媒を混合し、これにポリ塩化ビニル粉末を混合する方法等が挙げられる。

【0020】本発明において、上記ペースト混合物を付着させる基材としては、布状または網状のものが制限なく使用される。素材としては、ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル製などが使用可能であるが、ポリ塩化ビニル製が特に好ましい。布状基材は、織布、不織布のいずれであっても良い。これら基材の厚みは、特に制限はないが、通常は、50~500 $\mu$ mの範囲が好適である。

【0021】前記ペースト混合物を、かかる基材に付着させる方法は、例えば塗布、含浸、浸漬等の公知の方法を適宜採択すればよい。付着量は、基材に1gに対して1~5gであるのが一般的である。

【0022】通常、ビニル単量体、架橋剤及びポリ塩化ビニルからなる組成物に、比較的多量の溶媒を添加するとポリ塩化ビニルが強く相分離して基材への塗布が困難になり、塗布できても、その後の加熱重合を安定的に実施できなくなる。これに対して、本発明では、該ペースト混合物の溶媒にポリプロピレングリコールが含まれており、それにより上記相分離が抑制され、基材への塗布やその後の加熱重合が安定的に実施できるようになる。

【0023】本発明において、布状基材に付着させられたペースト混合物は、次いで加熱重合させられる。それ

により、ポリ塩化ビニル粉末は、ゲル化して布状基材に融着する。そして、ビニル単量体と架橋剤とは、該ゲル化したポリ塩化ビニル相中および該ポリ塩化ビニル相の間隙で相分離した状態で架橋重合する。その結果、微多孔体が生成する。

【0024】加熱重合は、上記布状基材にペースト混合物を付着させたものを、セパレーターフィルムと共に巻き取った後、実施するのが好ましい。重合温度は80～130℃が適当である。

【0025】本発明では、加熱重合後、膜中に残存するポリプロピレングリコール等の溶媒成分が抽出除去される。この抽出は、メタノール、エタノール、アセトンなどの溶媒により浸漬、洗浄し、乾燥する方法により実施するのが一般的である。

【0026】

【効果】以上の説明の如く本発明の微多孔性膜は、その材質が耐熱性、耐薬品性、生体適合性、および強度に優れ、柔軟であり、平均細孔径が0.01～0.1 $\mu$ mと微細であり、かつ全細孔比表面積が20～50m<sup>2</sup>/gと大きくしかも空隙率が10～30%と小さい。

【0027】従って、本発明で得られる微多孔性高分子膜は、除じん及び除菌のためのエアフィルター；廃水処理；食品工業、電子工業、製薬工業におけるクリーンウォーター製造；カートリッジフィルター用材料；さらには、精密ろ過、及び限外ろ過、パーバレーション等の分離膜、リチウム電池、アルカリ電池セパレーター、電解用隔膜、血清ろ過、通気性透湿性衣料等としての用途に好適に使用される。

【0028】

表 1

	S t	D V B	B P O	P V C	P P G	アミルアルコール
N o. 1	7 0 *	2 8. 5	1. 5	2 0	2 0	1 0
N o. 2	7 0	2 8. 5	1. 5	2 0	3 0	1 0
N o. 3	7 0	2 8. 5	1. 5	2 0	4 0	1 0

P V C : 平均粒子径10 $\mu$ mのポリ塩化ビニル粉末(住友化学(株)製「スミリット E x - A」)

S t : スチレン ; D V B : ジビニルベンゼン

P P G : 重合度2000のポリプロピレングリコール ; B P O : ベンゾイルパーオキシド

\* : 重量部

【0036】

【表2】

表 2

	全細孔比表面積 m <sup>2</sup> /g	平均孔径 $\mu$ m	空隙率 %	N <sub>2</sub> ガス透過性 ml / sec · cm <sup>2</sup> · atm
N o. 1	3 5. 0	0. 0 2	1 7. 3	0. 1 3
N o. 2	3 8. 1	0. 0 2	1 7. 4	1. 4 2
N o. 3	3 0. 8	0. 0 3	2 0. 1	1. 6 5

【0037】実施例 2

表3に示した組成のペースト混合物を、150 $\mu$ mの厚

【実施例】本発明を更に具体的に説明するため、以下、実施例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例に示す微多孔性膜の物性及び判定は以下の方法により測定或いは判定した値を示す。

【0029】(1) 平均細孔径( $\mu$ ) ; 島津製作所(株)製ポアサイザー9310を用い、水銀圧入式ポロシメーター法により測定した。

【0030】(2) 全細孔比表面積(m<sup>2</sup>/g) ; 島津製作所(株)製ポアサイザー9310を用い、水銀圧入式ポロシメーター法により測定した。

【0031】(3) 空隙率(%) ; 島津製作所(株)製ポアサイザー9310を用い、水銀圧入式ポロシメーター法により測定した。

【0032】(4) N<sub>2</sub>ガス透過性 ; (株)エステック製自動式精密膜流量計SF-1100を用いて測定した。

【0033】実施例 1

表1に示した組成のペースト混合物を、100 $\mu$ mの厚みのポリ塩化ビニル織布に塗布した。塗布量は、該ポリ塩化ビニル織布1gに対して2.5gであった。次いで、このものをポリビニルアルコールフィルムと共に巻き取り、3kg/cm<sup>2</sup>のN<sub>2</sub>中で、90℃から110℃で30分かけて昇温し、その後110℃で4時間加熱し重合した。得られた膜をメタノールで洗浄して、溶媒成分を抽出し乾燥して微多孔性膜を得た。

【0034】得られた微多孔膜の性質を表2に示した。

【0035】

【表1】

みのポリ塩化ビニル織布に塗布した。塗布量は、該ポリ塩化ビニル織布1gに対して3.1gであった。次い

で、このものをテトロンフィルムで被覆し、押圧下 $N_2$ 中で、 $90^{\circ}C$ から $110^{\circ}C$ で30分かけて昇温し、その後 $110^{\circ}C$ で4時間加熱し重合した。得られた膜をメタノールで洗浄して、溶媒成分を抽出し乾燥して微多孔性

膜を得た。

【0038】得られた微多孔膜の性質を表4に示した。

【0039】

【表3】

表 3

	CMS	DVB	AIBN	PVC	PPG	アミルアルコール
No. 4	65*	33	2	25	20	20
No. 5	65	33	2	25	30	20
No. 6	65	33	2	25	40	20

CMS: クロロメチルスチレン; AIBN: アゾビスイソブチロニトリル

\*: 重量部

【0040】

【表4】

表 4

	全細孔比表面積 $m^2/g$	平均孔径 $\mu m$	空隙率 %	$N_2$ ガス透過性 $ml/sec \cdot cm^2 \cdot atm$
No. 4	16.2	0.02	16.0	0.45
No. 5	17.1	0.02	17.8	1.50
No. 6	20.0	0.04	23.0	3.64